

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-297644

⑤Int.Cl.

G 03 C 1/71  
1/00  
H 01 L 21/30

識別記号

3 2 3  
3 0 4  
3 0 1  
3 6 1

序内整理番号

7267-2H  
7267-2H  
R-7376-5F  
S-7376-5F

④公開 平成1年(1989)11月30日

⑤発明の名称 レジスト材料およびこのレジスト材料を使用するパターン形成方法

②特 願 昭63-129072

②出 願 昭63(1988)5月26日

⑦発明者 武智敏 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内⑦発明者 中村裕子 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内⑦発明者 鶴永ゆかり 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

⑦出願人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

⑦代理人 弁理士 井桁貞一 外2名

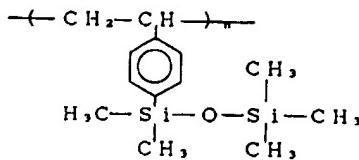
## 明細書

## 1. 発明の名称

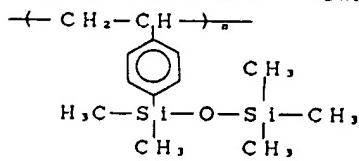
レジスト材料およびこのレジスト材料を  
使用するパターン形成方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板上に設けられた有機物よりなる平坦化層をバーニングするために該平坦化層上に設けられる、下記一般式で示される重合体あるいはその共重合体からなることを特徴とするレジスト材料。



2. 二層レジスト法によるパターン形成法において、基板上に有機物の平坦化層を設け、その上に下記一般式で示される重合体あるいはその共重合体からなるレジストを設け、該レジストを放射線を用いてバーニングし、かくして形成されたパターンをマスクとして平坦化層をドライエッチングすることを特徴とするパターン形成方法。



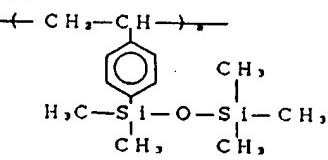
## 3. 発明の詳細な説明

## 〔概要〕

半導体集積回路の製造に際して、基板上に有機物による平坦化層を設け、そのうえに放射線感応性高分子の薄膜を形成しパターン形成を行う二層レジスト法に使用される放射線感応性レジストに関し、

すぐれた感度、解像性および下層に対して大きな選択性を実現できる二層レジスト法用ネガレジストを提供することを目的とし、

基板上に設けられた有機物よりなる平坦化層をバーニングするために該平坦化層上に設けられる、下記一般式で示される重合体あるいはその共重合体からなるレジスト材料を用いるように構成する。



## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、半導体集積回路の製造に際して、基板上に有機物による平坦化層を設け、そのうえに放射線感応性高分子の薄膜を形成しパターン形成を行う二層レジスト法に使用される放射線感応性レジストおよびこのレジストを用いるパターン形成方法に関するものである。

近年、半導体集積回路の製造においては、素子の高密度化、高集積化の要請が一層高まり、回路パターンの超微細化技術確立が進められている。このような動向に伴い、リソグラフィーにおいては従来の紫外線に代わって波長の短い遠紫外線、X線、電子線などの高エネルギー放射線を用いて、パターンを形成する方法が開発されている。これに伴い、高エネルギー放射線に感応する高性能レジスト材料の開発が不可欠である。

高エネルギー放射線により集積回路を製造するに際しては、基板上にレジスト材料を塗布した後、高エネルギー放射線を照射し、現像することによって微細パターンを形成する。こうして得られたパターンをマスクとして基板をエッチングする手法が一般に採られている。

かかる製造工程において、レジストには、高感度およびサブミクロン領域のパターンが得られる高感度解像性が求められている。また、エッティング工程に関してはサイドエッティングの大きいウエットエッティング法に代わり、反応性スパッタリ

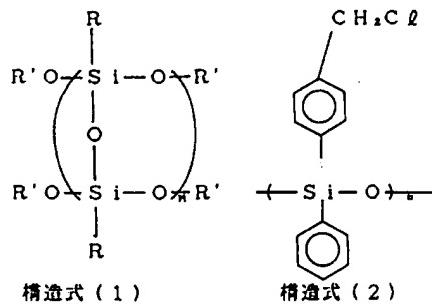
ングなどによるドライエッティング法に移行している。このため、レジストには更にドライエッティング耐性が要求されている。しかし、すべての性能を満たすレジストはきわめて少ない。

そこで耐ドライエッティング性を高め、また基板上の段差によるレジスト厚のばらつきによる解像性の違いを解決するために、基板上に厚く有機物の平坦化層を設け、そのうえに薄くレジスト材料を塗布することにより高感度、高解像性を達成できる二層レジスト法が用いられている。

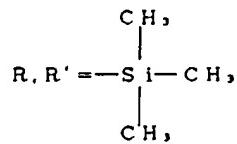
### 〔従来の技術〕

二層レジスト法においては、上層に Si を含んだ重合体を用い、O<sub>2</sub>RIEにより表面層に SiO<sub>2</sub>が生成することを利用して、上層の耐ドライエッティング性を高める技術が公知である。この上層をマスクとして下層をエッティングすることによりパターン形成を行うので、上層と下層の O<sub>2</sub>RIEなどのドライエッティングに対する選択比が重要になる。従来、放射線感応性を持ち、Si を含むネガ型レジストとしては、措造式

(1) および (2) に示される材料が発表されている。



ただし、構造式(1)において、R, R'は  
アルキル基、水素、または次の基である。



これらの材料は下層との選択比は50倍以上と非常にすぐれているが、解像性は十分とはいえない。

### [発明が解決しようとする課題]

従って、二層レジストの下層に対する選択比が優れかつ高い解像性を持つ上層ネガレジストは從来なく、超微細パターンの形成は困難であった。

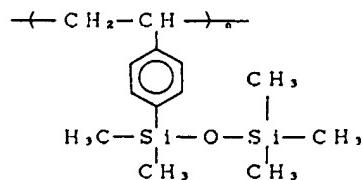
本発明は、すぐれた感度、解像性および下層に対して大きな選択比を実現できる二層レジスト法用ネガレジストならびに二層レジスト・パターンニング法を提供することを目的とするものである。

### 〔課題を解決するための手段〕

本発明に係るレジスト材料は、基板上に設けられた有機物よりなる平坦化層をパターンニングするために該平坦化層上に設けられる、下記一般式で示される重合体あるいはその共重合体からなることを特徴とする。

本発明に係る方法は、二層レジスト法によるパターン形成法において、基板上有機物の平坦化層を設け、その上に下記一般式で示される重合

体あるいはその共重合体からなるレジストを設け、該レジストを放射線を用いてバーニングし、かくして形成されたパターンをマスクとして平坦化層をドライエッティングすることを特徴とする。



本発明においては、O<sub>2</sub>RIEなどの耐ドライエッティング性にすぐれた一般式で示される重合体あるいはその共重合体を上層に用いてパターン形成を行うことにより感度、解像性にすぐれ、下層に対して従来の多層用ネガレジストと同程度以上の選択比を持つ放射線感応性 Si 含有ネガ型レジストを得るものである。

下層の有機物は特に限定されるものではなく、フェノールノボラック樹脂、ポリスチレンなどを使用することができる。また上記一般式で示されるエテニルベンタメチルジシロキサンと(共)重合可能な重合体は特に限定されるものではなく、p-クロロスチレン、クロロメチル化スチレン、ジエン系モノマー、グリシルメタクリレートなどを使用することができる。上層の塗布厚みも特に限定されるものではないが、0.5 μm以下が好ましい。

#### 〔作用〕

本発明に用いられる上記一般式で示される重合体は以下の実験例1および2に示すように高エネルギー放射線照射により架橋反応を生じ、ネガ型特性を示す。

#### 実験例1

エテニルベンタメチルジシロキサンとp-クロロスチレンを1:1で仕込み、AIBNを開始剤として80°Cで塊状重合を行い、M<sub>w</sub>=14万、分散度1.8、組成比1:1のポリマー

を得た。この重合体をジブチルエーテル10wt%溶液とし、Siwafer上に3000Åの膜厚にスピンドルコートし、80°Cで20分間ベーリングを行った。こうして得られた薄膜を加速電圧20KVの電子線で露光した後、MIBKで20秒間現像すると、残膜が得られ始める露光量は5.5 μC/cm<sup>2</sup>であった。第1図にその感度曲線を示す。このとき、残膜90%で0.3 μmラインアンドスペースが解像した。

#### 実験例2

エテニルフェニルベンタメチルジシロキサン30g、SO<sub>2</sub>60mℓ、DMF20mℓ、AIBN 0.1gを反応容器に仕込み、50°Cで反応を行い、SO<sub>2</sub>が約20mol%導入された重合体が得られた。分別により不溶成分を除去した結果、M<sub>w</sub>=8万、分散度3.7の共重合体が得られた。これをシクロヘキサンに溶解し、Siwafer上に3000Åの厚さで塗布した後、加速電圧20KVの電子線で露光した。これをシクロヘキサンで60秒間

現像した結果、0.3 μC/cm<sup>2</sup>の感度を示し、0.5 μmラインアンドスペースを解像した。

上記実験例1および2に示されるように、また重合体の組成を変えてバーニングした実験例3に示されるように、サブミクロンパターンが解像されており、本発明のネガレジストの解像性は優れている。

#### 実験例3

実験例1で仕込み比を9:1~3:7まで変えた結果、各々、仕込み比に等しい組成を持つポリマーが得られた。実験例1と同様にして評価した結果、第1図に示す感度曲線が得られた。AIBNを開始剤として仕込み比1:1のエテニルフェニルベンタメチルジシロキサンを80°Cで塊状重合を行い、同様に評価した結果を第1図に示す。

また、本発明のネガレジスト材料は一般式に繰り返し単位構造としてシロキサンの構造を含んでいるため、下記実験例4に示すようにすぐ

れたO<sub>2</sub>RIE耐性を持つ。

#### 実験例4

実験例1～2で得られた重合体についてwaferに塗布後、O<sub>2</sub>RIE (0.15 torr, 50 sccm, 50 w)を行い膜減りを調べた結果、第2図が得られ、エチルフェニルペンタメチルジシロキサンを50 mol%以上含めば膜減りはなく充分実用に耐えることがわかった。

したがって、上記一般式で示される構造となるエチルペンタメチルジシロキサンモノマーは様々なモノマーと付加重合により共重合体を作ることが可能であり、50 mol%以上含む共重合体はホモポリマーと変わらないO<sub>2</sub>RIE耐性を持つ(第2図)ため、共重合体とするモノマーを選んでやることにより、容易に高感度、高解像性(第1図)を達成することができる。

以下、実施例を参照して本発明をより詳しく説明する。

#### 〔実施例〕

##### 実施例1

平坦化層としてOPFR-800を2.0 μm厚に塗布し、200°Cで一時間ベーリングした後、実験例1と同様にして得られたパターンをO<sub>2</sub>RIE (0.15 torr, 50 sccm, 50 w)で25分間エッティングすると0.3 μm line & spaceが転写された。この際の上層レジストの膜減りは4000 Å以下で、下層に対する選択比は50倍以上を示した。

##### 実施例2

平坦化層としてOPFR-800を2.0 μm厚に塗布し、200°Cで一時間ベーリングした後、実験例4と同様にして得られたパターンをO<sub>2</sub>RIE (0.15 torr, 50 sccm, 50 w)で25分間エッティングすると0.5 μm line & spaceが転写された。選択比は実施例1と同様であった。

##### 比較例1

平坦化層としてOPFR-800を2.0

μm厚に塗布し、200°Cで一時間ベーリングした後、構造式(1)で表わされる重合体を含有する従来のSi含有レジスト(ただし、R, R'はメチル基を用いて得られたパターンをO<sub>2</sub>RIE (0.15 torr, 50 sccm, 50 w)で25分間エッティングすると0.9 μmのline & spaceが転写された。上層の下層に対する選択比は50倍以上であった。

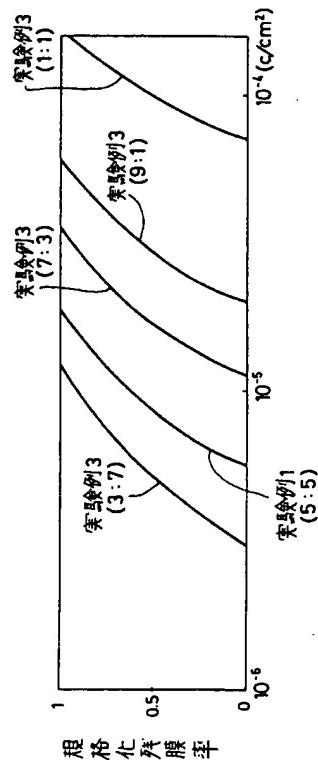
#### 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、高感度解像性にすぐれ、下層との選択比の大きい放射線感応性ネガ型レジストが得られ、超微細パターンの形成に寄与するところが大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

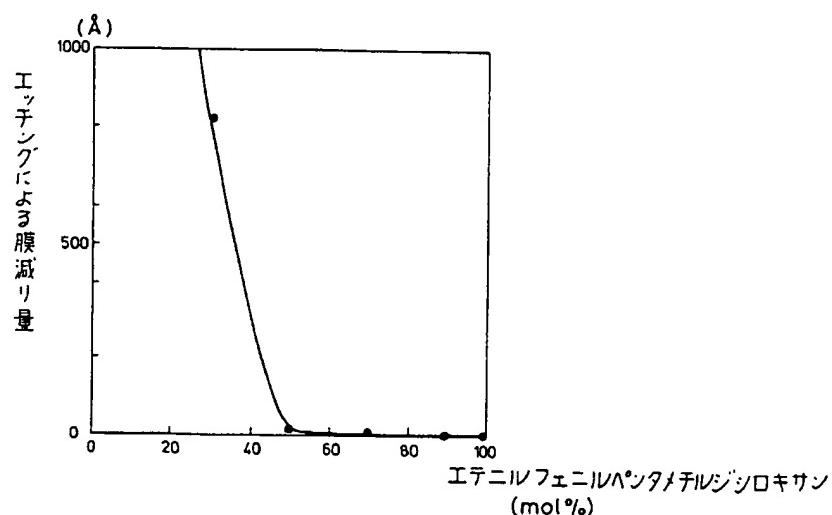
第1図は本発明に係るネガレジストの数例の感度曲線。

第2図は本発明に係るネガレジストの一例のO<sub>2</sub>RIEに対する膜減り量を示すグラフである。



本発明に係るネガレジストの数例に係る感度曲線

第1図



本発明に係るオガレジストの一例の  
O<sub>2</sub>RIEに対する膜減り量を示すグラフ

第2図